

Д. т. н. Г. Д. Семченко¹ (✉), В. В. Макаренко¹, д. т. н. С. М. Логвинков²,
к. т. н. И. Ю. Шутеева³, А. С. Катюха¹

¹ НТУ «Харьковский политехнический институт», г. Харьков, Украина

² Харьковский национальный экономический университет, г. Харьков, Украина

³ Компания «АКВАТИКА», г. Харьков, Украина

УДК 666.762

ОСОБЕННОСТИ СОЗДАНИЯ СТРУКТУРЫ ВЫСОКОПРОЧНОГО КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА

В основу технологии положено применение золь-гель метода для предохранения от кристаллизации поликристаллического корундового волокна при нагревании до высоких температур и для низкотемпературного синтеза заданных фаз в корундовой матрице с целью улучшения эксплуатационных характеристик композиционных материалов на основе корунда. В результате обжига шихты на основе модифицированного тетраэтоксисиланом порошка электрокорунда и модифицированного этилсиликатом-32 поликристаллического корундового волокна при 1360 °С созданы материалы с очень высокими прочностными характеристиками. Материалы обладают электроизоляционными свойствами и являются стойкими в потоках ионизированного газа на уровне лучших известных аналогов в результате создания самоармированной муллитом и β -SiC корундовой матрицы, армированной поликристаллическим волокном и интенсивно спеченной из-за наличия оксинитрида кремния.

Ключевые слова: структура, КМ, муллит, модифицированное волокно, тетраэтоксисилан (ТЭОС), оксинитрид кремния, β -SiC.

Прогресс в области жаростойких материалов во многом связан с развитием высоких технологий в керамическом материаловедении. В настоящее время особое внимание уделяется вопросам разработки и внедрения энергосберегающих технологий. Значительное количество публикаций в отечественной и зарубежной литературе посвящено этим проблемам, а также методам синтеза жаростойких материалов с заданными свойствами.

Для ускорения научно-технического прогресса в разных отраслях промышленности, повышения эффективности различных производств необходимо создание и внедрение новых передовых процессов и установок, эксплуатация которых связана с высокими температурами и другими экстремальными условиями. Интенсивность научных исследований и разработок в керамическом материаловедении обусловлена решением насущных проблем, таких как необходимость создания новых материалов для передовых отраслей промышленности и новой техники, экономия энергии, снижение потребления дефицитных материалов и охрана окружающей среды. XXI век — век керамики, так как свойства передовой керамики лежат

за границей применения металлов и сплавов на их основе и она должна решить очень многие проблемы прогресса. Совершенствование существующих жаростойких материалов и разработка новых, обладающих комплексом свойств, удовлетворяющих требованиям экстремальных условий эксплуатации, — задача, требующая поиска новых путей синтеза материалов. Налицо все возрастающий интерес к применению золь-гель метода в керамическом материаловедении для низкотемпературного синтеза заданных фаз с целью улучшения эксплуатационных характеристик материалов, а также для снижения температуры спекания материалов на основе тугоплавких оксидов, в том числе и на основе корунда. Создание новых композиционных материалов (КМ) и реализация возможности их широкого применения являются характерной тенденцией современного развития науки и техники.

Развитию высокотехнологичных керамических материалов способствует появление новых технологий, которые благодаря проведению исследований на молекулярном уровне дают возможность создавать новые материалы со специфическими свойствами и для специальных целей применения вместо того, чтобы только усовершенствовать существующие.

Особые возможности конструирования структуры керамических матриц появляются в результате создания межзеренных границ из синтезирующихся фаз заданного состава и мор-



Г. Д. Семченко
E-mail: sgd.ceram@mail.ru

фологии при использовании алкоксида кремния и золь-гель композиций на его основе.

Из анализа литературных данных следует, что еще недостаточно изучены вопросы модифицирования тугоплавких заполнителей, особенно различных видов волокон, путем введения в измельчаемую систему органических добавок, в том числе кремнийорганики. Применение алкоксида кремния с этой целью становится все более популярным в технологии КМ на основе тугоплавких заполнителей, в том числе и на основе корунда.

Поиски методов интенсификации спекания различных заполнителей для изготовления конструкционной и композиционной керамики, модификация их в процессе измельчения с различными ПАВ, в том числе с кремнийорганическими веществами, привели к выбору довольно универсального модифицирующего вещества, применение которого дает желаемый результат при получении материалов с заданными свойствами [1].

В качестве добавки, приводящей к значительным структурным нарушениям систематического или несистематического [2, 3] характера в кристаллической решетке тугоплавких заполнителей при их измельчении использовали алкоксид кремния в виде тетраэтоксисилана (ТЭОС) или этилсиликата (ЭТС), которые применяли при создании КМ на основе корунда и волокна с использованием комбинированного золь-гель связующего [4]. При модифицировании поликристаллического и каолинового волокна также использована добавка алкоксида кремния.

Задачей является разработка, а также выяснение особенностей технологии изготовления КМ специальной структуры на основе корунда и Al_2O_3 -содержащего волокна и изделий сложной конфигурации из него с высокой плотностью и стойкостью в потоках ионизированных газов.

Система $Al_2O_3-SiO_2$ [5–8] — основополагающая при создании КМ на основе корунда с использованием каолинового и поликристаллического корундового волокна, модифицированного добавкой алкоксида кремния, так как именно муллитизация корундовой матрицы приводит к повышению ее прочностных свойств и термостойкости [9]. Синтез муллита при малых количествах аморфного кремнезема в корундовой матрице начинается при температурах значительно ниже $1000\text{ }^{\circ}C$, расплав появляется при $1100\text{ }^{\circ}C$, что интенсифицирует спекание материала на основе корунда и волокна. Пленка аморфного кремнезема, покрывающая поверхность волокна, аморфизует ее, замедляя процесс его кристаллизации, что улучшает физико-механические свойства композиционного материала.

В данном случае разработку материалов, армированных керамическими волокнами, на-

чали с выбора технологического процесса, который позволит получить изделия с заданными свойствами и структурой. Ключевыми моментами, которые учитывали при разработке требуемых материалов, были следующие:

- композиционный материал должен обладать однородной мелкозернистой структурой, обеспечивающей высокие прочностные характеристики;
- волокнистый армирующий компонент КМ должен быть предохранен от рекристаллизации;
- проведение механической обработки поверхности сырца (заготовки изделия) из разрабатываемых материалов, поскольку при механической обработке обожженной керамики возможно образование трещин и необходим дорогостоящий твердосплавный инструмент;
- облегчение формования изделий сложной конфигурации из шихты с компонентами высокой дисперсности и волокнистого компонента и механической обработки изделий путем использования модифицированного термопластичного связующего.

Для получения материалов высокой дисперсности исходные компоненты диспергировали и одновременно смешивали в шаровой мельнице. Скорость измельчения волокон значительно выше, чем огнеупорных материалов, поэтому волокна загружали в мельницу после того, как основные компоненты практически измельчились до нужного размера. Модифицирующую добавку вводили в мельницу совместно с волокном в количестве 1–3 % от массы загруженного материала. Большой рост плотности заготовок отмечен при использовании волокон, модифицированных в воде. При этом плотность материала на термопластичном связующем возрастает значительно с повышением температуры обжига при введении в массу большего количества модификатора (рис. 1).

При этом установлено, что нанесенная на поверхность волокна пленка аморфного кремнезе-

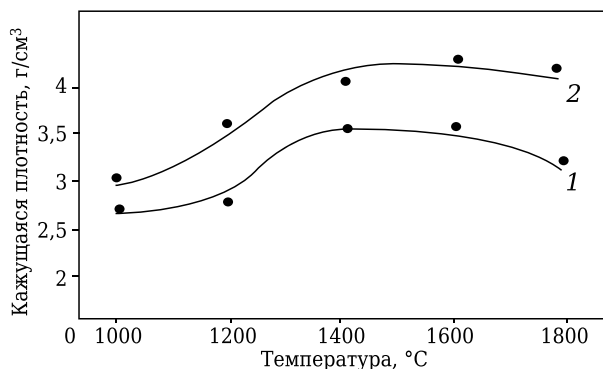


Рис. 1. Зависимость кажущейся плотности КМ на термопластичном связующем от температуры спекания и количества модификатора (1 — 1 %, 2 — 3 % алкоксида кремния) поликристаллического Al_2O_3 волокна

ма модификатора аморфизует поверхность волокна (рис. 2) и задерживает его кристаллизацию. Взаимодействие этилсиликатной связки с корундовым заполнителем исследовали в шлифах и микропорошках на микроскопе МБИ 15У4.2 с высокотемпературной приставкой.

Исследовали также температуру появления расплава при обжиге образцов. Порошки необожженных исходных материалов в иммерсионных препаратах на плоско-полировочных пластинках помещали в нагревательный муфель, подъем температуры в котором осуществляли со скоростью более 10 °С/мин. Появление расплава (рис. 3) было зафиксировано при 1000–1100 °С в смесях тонкомолотого электрокорунда с этилсиликатной связкой.

Появление расплава при более низких, чем обычно, температурах при взаимодействии оксида алюминия с аморфным высокодисперсным оксидом кремния из этилсиликатной связки положительно влияет на интенсификацию спекания и получение материала с более низкой пористостью, особенно при высоких температурах обжига. Повышение плотности материала при спекании способствует увеличению показателей его физико-механических свойств.

Во время обжига при температуре выше 1350 °С синтезируются нитевидные кристаллы муллита в корундовых зернах и в связующей части корундовой матрицы (рис. 4).

Использование алкоксида кремния при измельчении порошков тугоплавких соединений влияет на характер диспергирования порошков и их структуру. При измельчении изменяется структура органического вещества, скорость и теплота его растворения, температура и теплота плавления и другие его свойства. Механохимическое диспергирование высокомолекулярных соединений, как известно, приводит к разрушению слабых молекулярных взаимодействий, к разрыву валентных связей основных полимерных цепей. В результате появляются свободные радикалы реакционного характера, которые, реагируя с поверхностью компонентов модифицированной смеси, могут

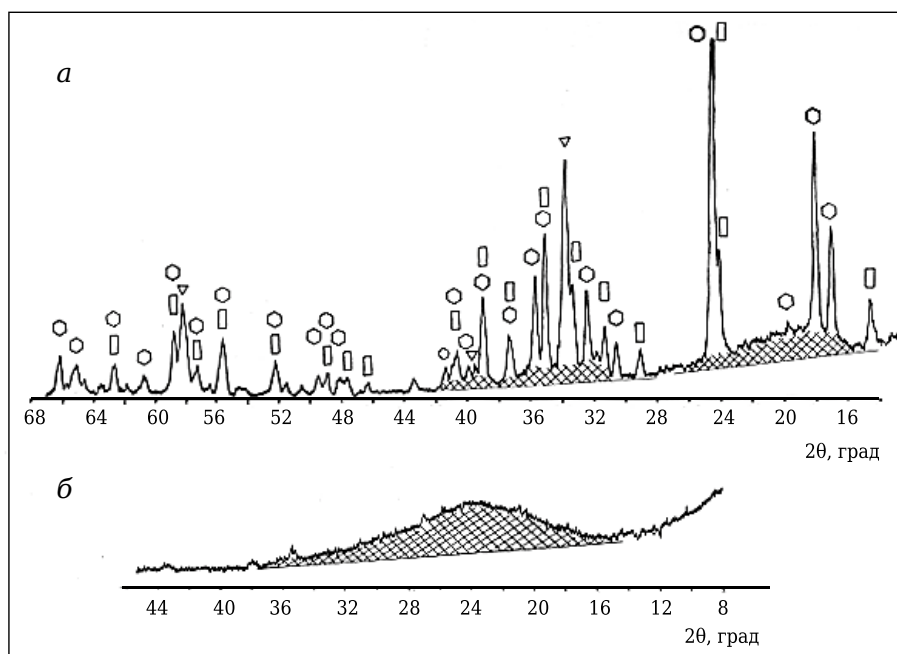


Рис. 2. Дифрактограммы (Cu K α -излучение) материала, обожженного при 1580 °С (а, 40 кВ, 25 мА), и модифицированного (б, 35 кВ, 22 мА) поликристаллического волокна: о — корунд; □ — муллит; ▽ — карбид кремния; ◊ — оксинитрид кремния Si₂ON₂

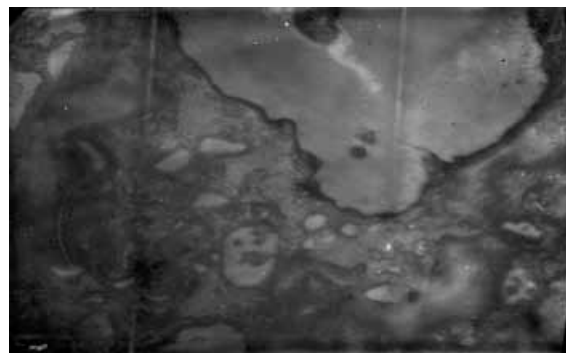


Рис. 3. Появление расплава на поверхности корундового заполнителя. Свет проходящий. ×1600

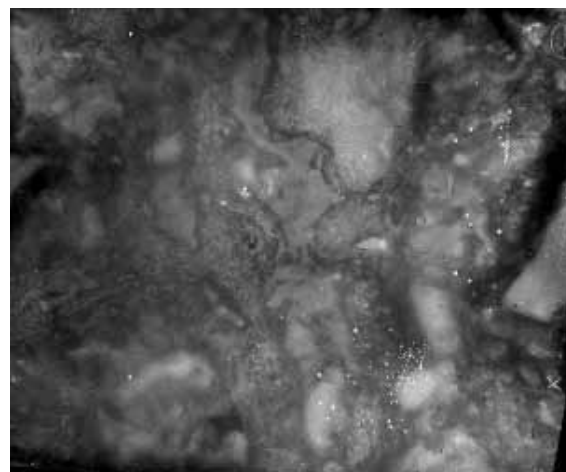


Рис. 4. Муллитизация корундовой матрицы. ×280

изменять их свойства и характер взаимодействия. При превращении алкоксида кремния возникает радикал ($-\text{CH}_3$), который является прекурсором компонентов для синтеза карбида и оксинитридов кремния, а также нитрида кремния.

Известно, что обязательным условием синтеза SiC из кремнийорганических веществ является присутствие водорода в среде синтеза. При исследовании процесса модифицирования электрокорунда установлено образование водорода и метана и изменение их количества при модифицировании в результате попеременной термодеструкции продуктов поликонденсации продуктов гидролиза алкоксида кремния и механохимического синтеза соединений. Наблюдающееся в микрообъемах измельчаемого порошка повышение температуры и давления механохимически активизирует превращение продуктов гидролиза и пиролиза, что приводит к созданию в мелющем агрегате давления вследствие образования метана и водорода, которые восстанавливают кремнезем остова кремнеземистого кластера до монооксида кремния. В результате в области «магма-плазма» в реакторах (пустотах гелевого кластера β -кристобалитовой структуры) на воздухе происходит синтез тугоплавких соединений β -SiC и Si_2ON_2 , а в азоте — α - Si_3N_4 . При синтезе давление газов в мельнице понижается, при механо- и термодеструкции продуктов органо-неорганического комплекса $(-\text{CH}_3)-(\text{SiO}_2)_n$ — повышается (рис. 5). Наличие H_2 и CH_4 и изменение их давления в процессе измельчения подтверждены хроматографическим анализом и водяным манометром соответственно. β -SiC синтезируется в области 760 °С.

Измельчением корунда с добавкой алкоксида кремния обеспечивается устойчивый механохимический синтез структурно-совершенной метастабильной фазы муллита, что подтверждается рентгенофазовым анализом.

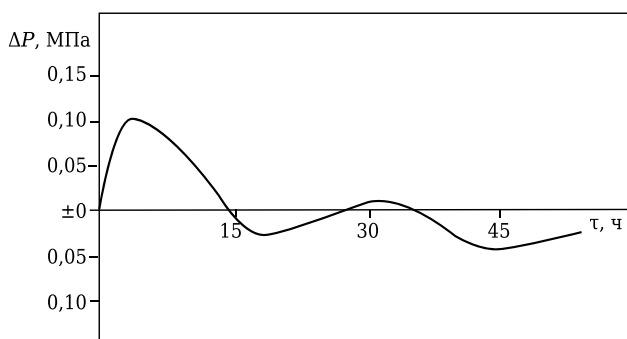


Рис. 5. Изменение давления ΔP в мельнице при модифицировании алкоксидом кремния заполнителя (электрокорунда) при измельчении в шаровой мельнице

Глубинные механохимические процессы при измельчении корунда с добавкой алкоксида кремния вызывают нарушение кристаллической решетки α - Al_2O_3 , как указывалось выше, аморфизацию поверхностного слоя тугоплавкого заполнителя, с которым контактирует аморфный кремнезем модифицирующей добавки. При этом происходит самоорганизация ближнего порядка в участках разупорядоченной структуры α - Al_2O_3 с находящимися в ближайшем контакте с ним аморфным кремнеземом в момент сосредоточенного удара в сторону образования сиботаксических групп AlO_4 , AlO_6 и SiO_4 в соотношении, необходимом для синтеза муллита. Механохимически синтезированный (550 °С) муллит сохраняется при нормальной температуре неопределенно долго, при повышенных температурах его термостабильность резко падает. При воздействии высоких температур при обжиге модифицированного корунда происходит залечивание дефектов структуры α - Al_2O_3 . В обожженном при 1000 °С модифицированном корунде наблюдаются лишь следы механохимически синтезированного муллита, механохимически синтезированный β -SiC термостабилен и даже происходит рост его наночастиц при обжиге. Размер кристаллов муллита не превышает 0,1 мкм. Появившаяся после 1 ч измельчения полоса при 750 см^{-1} , ответственная за муллит, с увеличением продолжительности измельчения растет. В результате обжига при 1360 °С созданы материалы с очень высокими прочностными характеристиками, обладающие электроизоляционными свойствами (рис. 6).

Таким образом, использование модифицированных алкоксидом кремния порошков корундового заполнителя и поликристаллического волокна оказалось полезным для создания КМ с заданной структурой и свойствами и изделий сложной конфигурации из них, коррозионно-

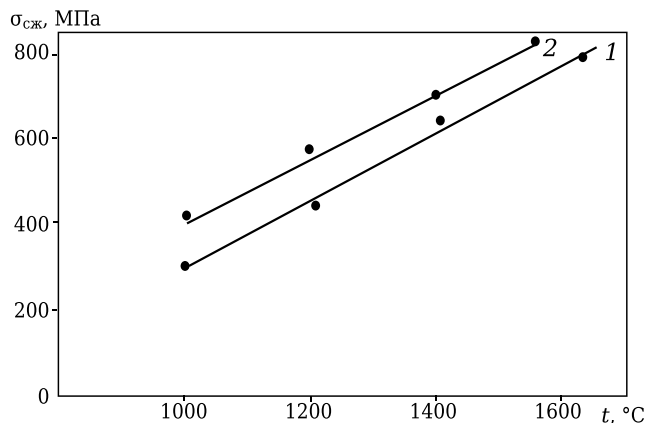


Рис. 6. Зависимость предела прочности при сжатии $\sigma_{сж}$ КМ от температуры обжига t и атмосферы спекания: 1 — восстановительная; 2 — азот

стойких в потоках ионизированных газов, так же как при создании высокопрочной и трещиностойкой конструкционной керамики на основе карбида и нитрида кремния, плотных корундовых покрытий для защиты графита от окисления.

Библиографический список

1. **Семченко, Г. Д.** Горячепрессованная карбидкремневая керамика с добавками кремнийорганики / Г. Д. Семченко // Аннотации стенд. докл. участников семинара Европейской экономической комиссии ООН «Новые материалы и их применение в машиностроении». — Киев : ИПМ АН УССР, 1992. — С. 60, 61.
2. **Семченко, Г. Д.** Исследования механохимической активации синтеза SiC в процессе помола с добавками кремнийорганического соединения / Г. Д. Семченко, С. В. Тищенко, В. В. Калинин [и др.] // Теория и практика процессов измельчения и разделения. — Одесса : ОГМА, 1995. — С. 88–91.
3. **Семченко, Г. Д.** Измельчение и активация порошков V_4C для получения твердой и прочной керамики / Г. Д. Семченко, А. С. Бережной, В. В. Калинин [и др.] // Вибротехнология-95 по измельчению и активации. — Одесса : НПО «Вотум», 1995. — Ч. 1. — С. 36, 37.
4. **Семченко, Г. Д.** Технологические особенности и свойства нитридной керамики / Г. Д. Семченко, Е. Е. Старолат, В. А. Фоменко // Новые технологии — источник экономически чистого производства. — М. : МХТИ, 1990. — С. 24.
5. **Логвинков, С. М.** Термодинамические аспекты фазообразования в системе $Al_2O_3-SiO_2$ / С. М. Логвинков, В. В. Макаренко, Н. С. Чопенко [и др.] // Вестник НТУ «ХПИ». — 2003. — № 12. — С. 52–54.
6. **Логвинков, С. М.** Моделирование границы муллитовых твердых растворов в высокоглиноземистой области системы $Al_2O_3-SiO_2$ / С. М. Логвинков, Д. А. Бражник, Н. К. Вернигора [и др.] // Вестник НТУ «ХПИ». — 2005. — № 52. — С. 143–147.
7. **Логвинков, С. М.** Наноструктурирование и высокотемпературное упрочнение материалов системы $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ / С. М. Логвинков, Н. К. Вернигора, Г. Н. Шабанова [и др.] // Тез. докл. XX Всероссийского совещания по температуроустойчивым функциональным покрытиям (к 60-летию ИХС РАН), 27–28 ноября 2007, СПб., 2007. — С. 55, 56.
8. **Логвинков, С. М.** Принципы наноструктурирования и высокотемпературного упрочнения материалов в многокомпонентных оксидных системах / С. М. Логвинков, Г. Д. Семченко, Г. Н. Шабанова [и др.] // Физика и химия твердого тела. — 2010. — Т. 11, № 3. — С. 723–732.
9. **Семченко, Г. Д.** Конструкционная керамика и огнеупоры / Г. Д. Семченко. — Харьков : Штрих, 2000. — 304 с. ■

Получено 03.01.15

© Г. Д. Семченко, В. В. Макаренко, С. М. Логвинков, И. Ю. Шутеева, А. С. Катюха, 2015 г.



www.thermprocess-online.com
www.tbwom.com

ДЮССЕЛЬДОРФ/ГЕРМАНИЯ
16–20 ИЮНЯ 2015

THERM PROCESS®

11-я МЕЖДУНАРОДНАЯ ВЫСТАВКА
И СИМПОЗИУМ ТЕРМИЧЕСКИХ ТЕХНОЛОГИЙ




FOGI



Преимущество инновационных термических технологий

11-я международная выставка термических технологий и симпозиум охватывают все темы относящиеся к промышленным термообрабатывающим предприятиям. Новые идеи и инновации в областях промышленных печей и теплоснабжения.

Платформа обмена знаниями

Здесь встречаются лучшие представители нескольких индустрий для совместной презентации достижений в производстве высокотехнологичного оборудования и в обрабатывающей сфере – последние научные разработки и исследования.

Добро пожаловать в Дюссельдорф!



000 «Мессе Дюссельдорф, Москва»
119021 Россия, Москва
ул. Тимур Фрунзе, д. 3 стр. 1
Тел.: +7 (495) 955 919 9 — факс: +7 (499) 246 92 77
E-mail: info@messe-duesseldorf.ru
www.messe-duesseldorf.ru



Messe
Düsseldorf